

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-240704

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

A 01 N 37/18  
37/36  
37/38

識別記号

A

庁内整理番号

8930-4H  
8930-4H  
8930-4H※

⑬ 公開 平成3年(1991)10月28日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全15頁)

⑭ 発明の名称 フェニルビルビン酸アミド誘導体を有効成分とする除草剤

⑰ 特 願 平2-33376

⑱ 出 願 平2(1990)2月14日

⑲ 発 明 者 平 井 憲 次 神奈川県相模原市南台1-9-2-104

⑲ 発 明 者 中 村 和 美 千葉県我孫子市柴崎台3-5-25

⑲ 発 明 者 河 村 保 夫 千葉県船橋市坪井町722-1 日産化学工業株式会社中央  
研究所内

⑲ 発 明 者 縄 巻 勤 埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470 日産化学工業株式会  
社生物科学研究所内

⑳ 出 願 人 財団法人相模中央化学 東京都千代田区丸の内1丁目4番5号  
研究所

㉑ 出 願 人 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

㉒ 代 理 人 弁理士 粂 経 夫 外1名

最終頁に続く

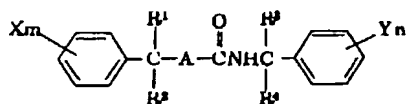
明 細 書

1. 発明の名称

フェニルビルビン酸アミド誘導体を有効成分  
とする除草剤

2. 特許請求の範囲

一般式



[ 式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロアルキル基、ニトロ基またはアルコシカルボニル基を表わす。H<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表わし、H<sup>2</sup>はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表わす。さらにH<sup>1</sup>とH<sup>2</sup>は一体となってアルキリデン基または-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-を表わすことができ、nは2から5の整数を表わす。Aはカルボニル基または-CH(Z)-を表わし、Zはハロゲン原子、ヒドロキシ基またはアルコキシ基を表わす。H<sup>3</sup>及びH<sup>4</sup>

は水素原子またはアルキル基を表わす。Yは水素原子ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはハルアルキル基を表わす。m及びnは1から5の整数を表わし、mが2以上の時Xは同一でも異なっても良く、nが2以上の時Yは同一でも異なっても良い。]で示されるフェニルビルビン酸アミド誘導体を有効成分とすることを特徴とする除草剤。

3. 発明の詳細な説明

[ 産業上の利用分野 ]

本発明はフェニルビルビン酸アミド誘導体を有効成分として含有する除草剤に関するものであり、特に水田用除草剤として有効である。

[ 従来の技術 ]

従来から重要作物、例えばイネ、大豆、小麦、トウモロコシ、ワタあるいはビート等を雑草から守り、これら重要作物の生産性を高めるために多くの除草剤が実用化されて来た。

特に近年、世界的な人口増加に伴い、重要作物の生産性が世界の食料経済に直接影響を与え

ることは必至である。このことから、農業従事者らにとって、重要作物栽培時に邪魔になる雑草を効率良く枯殺できる除草剤の開発が益々必要となっている。

このような除草剤として以下のような条件を備えた薬剤の開発が切望されている。適度な残効性を有し、薬剤処理回数が少ないもの(このことは雑草防除作業の省力化を計る上でも重要である。)、幅広い殺草スペクトラムを有し、同時に作物に対しては安全性が高いもの、雑防除な多年生雑草にも効果が高いもの、更には、低薬量で高い除草効果を有するもの(特に環境保護の観点からできるだけ低薬量散布によって雑草を枯殺することが必要である。)が望ましい。しかしながら、既存の除草剤は必ずしも条件を満たしているものではない。

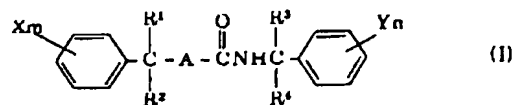
〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、工業的に有利に合成でき、より低い薬量で優れた除草効果を示し、かつ安全性が高く、さらに作物との選択性の良い除草

剤を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

以上の観点から本発明者らは、重要作物に対して高い選択性を示し、低薬量で優れた除草効果を有する除草剤を開発する為に長年にわたる研究を続けた結果、下記一般式(I)

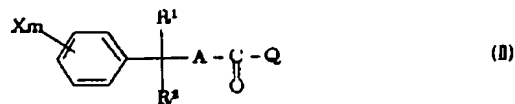


〔式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロアルキル基、ニトロ基またはアルコキシカルボニル基を表わす。R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表わし、R<sup>2</sup>はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表わす。さらにR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は一体となってアルキリデン基または-(CH<sub>2</sub>)<sub>ℓ</sub>-を表わすことができ、ℓは2から5の整数を表わす。Aはカルボニル基または-CH(Z)-を表わし、Zはハロゲン原子、ヒドロキシ基またはアルコキシ基を表わす。R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>

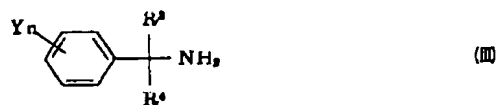
は水素原子またはアルキル基を表わす。Yは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロアルキル基を表わす。m及びnは1から5の整数を表わし、mが2以上の時Xは同一でも異なっても良く、nが2以上の時Yは同一でも異なっても良い。〕で示されるフェニルビルビン酸アミド誘導体(以下、本発明化合物と称する。)が、ヒエ、コナギ、キカングサ、ミズガヤツリ、ウリカワ、マツバイ、クログワイ、ホタルイ等水田の一年生雑草及び多年生雑草に対して、土壌処理、茎葉処理あるいは湛水処理のいずれの場合においても強い殺草力を示し、更にイネに対して高い安全性を有することを見出して本発明を完成した。

本発明化合物は従来全く知られておらず、新規化合物である。

前記一般式(I)で表される本発明化合物は下記一般式(II)



(式中、X、m、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びAは前記と同様の意味を表し、Qはハロゲン、ヒドロキシまたはアルコキシ基を示す。)で表されるフェニルビルビン酸誘導体と下記一般式(III)

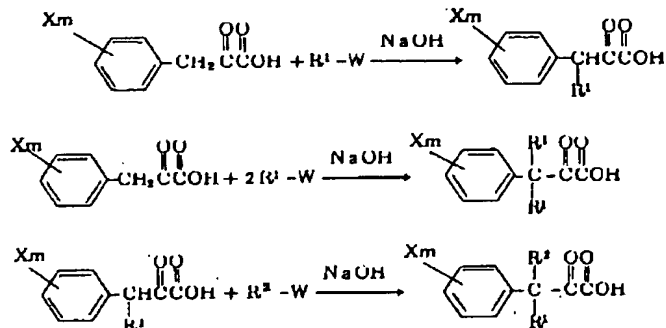


(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、Y及びnは前記と同様の意味を表わす。)で表されるアミンとを反応させることにより製造することが出来る。本反応の原料として用いられる一般式(II)及び一般式(III)の化合物のうち、

一般式(II)で示されるアミンは市販されているものをそのまま利用するか、又は公知の方法に従って市販原料より容易に合成することが出来る。

一般式(II)で示される化合物においてAがカル

ボニル基及びQがヒドロキシ基であるビルビン酸誘導体は、公知の方法に従って市販原料より合成し得るものもあるが、下記反応式に示したごとく、アリールビルビン酸類を水酸化ナトリウム等の塩基の存在下、プロトン性溶媒中で $R^1-W$ あるいは $R^2-W$  ( $R^1, R^2$ は、前記と同じ意味を表わし、Wはハロゲン原子、あるいはスルホネート基である。)と反応させることにより合成することが出来る。(後記参考例参照)



[式中、X, m,  $R^1$ 及び $R^2$ は前記と同じ意味を表し、Wはハロゲン原子あるいはスルホネート基

でかつQがハロゲン原子である一般式(II)の化合物を製造することが出来る。

前記一般式(II)の製造方法において反応は溶媒中で行うことが好ましく、用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジオキサン、ジエチルエーテル、塩化メチレン、ジクロロエタン、アセトン、メチルエチルケトン、エタノール、アセトニトリル等を挙げることが出来る。本反応は $-30^\circ\text{C}$ ~ $130^\circ\text{C}$ の範囲で行うことができるが、室温で行うのが操作の上で好ましい。本反応においては収率を上げるために反応助剤たとえばジクロヘキシルカルボジイミドのような縮合剤、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等の無機塩基を使用することが出来る。反応助剤は通常1当量~5当量用いられる。反応終了後は反応液を溶媒留去した後水に加えて結晶を得るか、または水を加え有機溶媒で抽出後、必要に応じて酸性水溶液、アルカリ水溶液または水で洗浄後、抽出

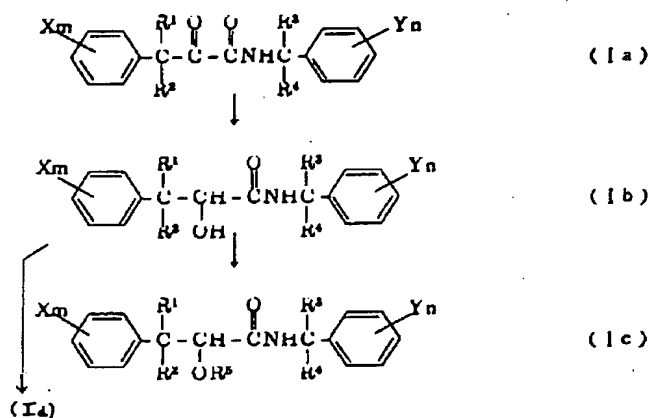
である。]

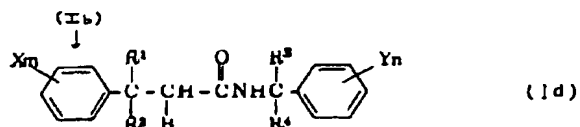
さらにこれらの化合物はジクロロメチルメチルエーテル等の試薬と反応させることにより酸ハライド(一般式(II)においてAがカルボニル基であり、Qがハロゲン原子である化合物)へと変換し原料として用いることが出来る。またこのようにして得られた酸ハライドをメタノールあるいはエタノール等と反応させ本製造方法の原料である一般式(II)においてAがカルボニル基であり、Qがアルコキシ基である化合物を製造することができる。

さらに、一般式(II)で示される化合物においてAがカルボニル基でありQがヒドロキシ基あるいはアルコキシ基である化合物を原料として、通常の有機化学反応に用いられる種々の手法を利用することにより、Aが $-\text{CH}(\text{Z})-$ で示される原料化合物を容易に製造することが出来る。さらにこれらの化合物を利用しジクロロメチルメチルエーテルあるいは塩化チオニル等のハロゲン化剤と反応させることにより、Aが $-\text{CH}(\text{Z})-$

液を乾燥、濃縮等通常の後処理を行い生成物を得る。これを必要に応じて再結晶、カラムクロマトグラフィー等の精製操作によって目的の本発明化合物を得ることが出来る。

また、本発明化合物(II)においてAが $-\text{CH}(\text{Z})-$  (Zはハロゲン原子、ヒドロキシ基又はメトキシ基を示す。)で示される化合物は、下式に示す製造方法によっても得られる。





[式中、X、Y、m、n、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は前記と同じ意味を表す。R<sup>1</sup>はアルキル基を表し、Bはハロゲン原子を表す。]

すなわち、一般式(1a)で示される本発明化合物を、通常カルボニル化合物の還元を用いられる試薬、例えば水素化ホウ素ナトリウム等を用いα位のカルボニル基を還元することにより、前記一般式(1)においてAが-CH(Z)- (Zはヒドロキシル基である。)である本発明化合物(1b)を製造することが出来る。この反応は溶液中で実施することが好ましく、メタノールやエタノール等のアルコール性溶媒が好ましい。

さらにこのようにして製造した本発明化合物(1b)は塩基の存在下、メチル化剤と反応させることにより、一般式(1c)で示される本発明化合物を製造することが出来る。該反応は塩基の存在下を実施することが必要であり、用い

れるものではない。

図-1においてMeはメチル基を、Etはエチル基を、Prはプロピル基を、Buはブチル基を、Penはペンチル基を、Hexはヘキシル基を、Allylはアリル基を、Propylはプロピル基を示し、iはイソを、sはセカンダリーを、tはターシャリーを示す。本発明化合物において不斉炭素を有するものはその光学活性体をも含むものである。

表-1

Xm	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Yn
H	H	Me	CO	H	Me	H
H	H	Me	CO	H	Me	3-C <sub>2</sub>
H	H	Me	CO	H	Me	3,4-C <sub>2</sub>
H	H	Me	CO	H	Me	4-C <sub>2</sub>
H	H	Me	CO	H	Me	2,3,4,5,6-F <sub>5</sub>
H	H	Me	CHC <sub>2</sub>	H	Me	3-CF <sub>3</sub>

ことの出来る塩基としては、水素化ナトリウム、水素化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等を例示することが出来る。反応は溶液中で実施し、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、アセトン、テトラヒドロフラン等の塩性溶媒が収率が良い点で好ましい。アルキル化剤としてはヨウ化メチル、臭化メチル、ジメチル硫酸、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化イソプロピル、ヨウ化ヘキシル等を用いることが出来る。

また、一般式(1d)で示される本発明化合物は、一般式(1b)で示される本発明化合物をハロゲン化剤を用いてα位のヒドロキシル基をハロゲン化することにより製造することが出来る。ハロゲン化剤としては、トリフェニルホスフィン-四塩化炭素、トリフェニルホスフィン-四臭化炭素等を用いることが出来る。反応は還流下で実施することが収率が良い点で好ましい。

次に本発明化合物にあたる化合物の例示を表-1に表すが、本発明はこれら化合物に限定さ

Xm	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Yn
H	H	Me	CHBr	H	Me	3-C <sub>2</sub>
H	H	Me	CO	Me	Me	H
H	H	Me	CO	Me	Me	4-C <sub>2</sub>
H	H	Me	CO	Me	Me	3-C <sub>2</sub>
H	H	Me	CO	Me	Pr	3-Me
H	H	Me	CO	Me	Me	3-F
H	H	Me	CO	Me	Me	3-CF <sub>3</sub>
H	H	Me	CO	Me	Me	4-i-Pr
H	H	Me	CO	Me	Me	3-OBu
H	H	Me	CO	Me	Et	3-C <sub>2</sub>
H	H	Me	CH(OMe)	Me	Me	4-C <sub>2</sub>
H	H	Me	CHC <sub>2</sub>	Me	Me	3-C <sub>2</sub>
H	H	Me	CHBr	Me	Me	3-C <sub>2</sub>
H	H	Me	CHBr	Me	Me	4-OMe
H	H	Et	CO	Me	Me	4-CF <sub>3</sub>
H	H	Et	CO	Me	Me	2-C <sub>2</sub>
H	H	Et	CO	Me	Me	3-OEt
H	H	Pr	CO	H	Me	4-C <sub>2</sub>
H	H	Pr	CO	Me	Me	4-i-Bu
H	H	i-Pr	CO	Me	Me	H
H	H	i-Pr	CO	Me	Me	3-C <sub>2</sub>
H	H	i-Pr	CO	Me	Me	4-Hex
H	H	i-Pr	CO	Me	Et	4-C <sub>2</sub>
H	H	i-Pr	CHBr	Me	Me	H
H	H	i-Pr	CH(OMe)	Me	Me	4-Br

Xm	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Yn	Xm	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Yn
H	H	s-Bu	CO	Me	Me	3-F	H	Me	Me	CO	Me	Me	3-CF <sub>3</sub>
H	H	Allyl	CO	Me	Me	H	H	Me	Me	CO	Me	Me	4-CF <sub>3</sub>
H	H	Allyl	CO	Me	Me	4-CZ	H	Me	Me	CO	Me	Me	3-OMe
H	H	Allyl	CO	H	Me	3-CZ	H	Me	Me	CO	Me	Me	4-OMe
H	Me	Me	CO	H	Me	H	H	Me	Me	CO	Me	Me	4-I
H	Me	Me	CO	H	Me	4-CZ	H	Me	Me	CO	Me	Me	4-OEt
H	Me	Me	CO	H	Et	4-OEt	H	Me	Me	CO	Me	Me	4-t-Bu
H	Me	Me	CHCZ	H	Me	3,4-CZ <sub>2</sub>	H	Me	Me	CO	Me	Me	3-OBu
H	Me	Me	CHBr	H	Me	3-CZ	H	Me	Me	CO	Me	Me	2,4-F <sub>2</sub>
H	Me	Me	CHOH	H	Me	4-CZ	H	Me	Me	CO	Me	Me	3,4-CZ <sub>2</sub>
H	Me	Me	CO	H	Me	3,5-CZ <sub>2</sub>	H	Me	Me	CO	Me	Me	3,4-Me <sub>2</sub>
H	Me	Me	CO	H	i-Pr	4-CZ	H	Me	Me	CO	Me	Me	2-F, 4-CZ
H	Me	Me	CO	H	Bu	H	H	Me	Me	CO	Me	Me	3,4-F <sub>2</sub>
H	Me	Me	CO	Me	Me	H	H	Me	Me	CO	Me	Me	3-CZ, 4-OMe
H	Me	Me	CO	Me	Me	2-CZ	H	Me	Me	CO	Me	Et	3-F
H	Me	Me	CO	Me	Me	3-CZ	H	Me	Me	CO	Me	Et	4-F
H	Me	Me	CO	Me	Me	4-CZ	H	Me	Me	CO	Me	Et	3-CF <sub>3</sub>
H	Me	Me	CO	Me	Me	2-Me	H	Me	Me	CO	Me	Et	3,4-F <sub>2</sub>
H	Me	Me	CO	Me	Me	3-Me	H	Me	Me	CO	Me	Et	H
H	Me	Me	CO	Me	Me	4-Me	H	Me	Me	CO	Me	Et	3-CZ
H	Me	Me	CO	Me	Me	2-F	H	Me	Me	CO	Me	Et	4-CZ
H	Me	Me	CO	Me	Me	3-F	H	Me	Me	CO	Me	Fr	H
H	Me	Me	CO	Me	Me	4-F	H	Me	Me	CHOH	Me	Me	H
H	Me	Me	CO	Me	Me	3-Br	H	Me	Me	CHOH	Me	Me	3-CZ
H	Me	Me	CO	Me	Me	4-Br	H	Me	Me	CH(OMe)	Me	Me	4-CZ

Xm	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Yn	Xm	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Yn
H	Me	Me	CH(OMe)	Me	Me	3-CF <sub>3</sub>	H	Me	Me	CHBr	Me	Me	3,4-Me <sub>2</sub>
H	Me	Me	CHCZ	Me	Me	H	H	Me	Me	CHBr	Me	Et	H
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	H	H	Me	Me	CHCZ	Me	Et	3-CZ
H	Me	Me	CHCZ	Me	Me	3-CZ	H	Me	Me	CHCZ	Me	Et	4-CZ
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	3-CZ	H	Me	Me	CHCZ	Me	Et	4-Br
H	Me	Me	CHCZ	Me	Me	4-CZ	H	Me	Me	CHBr	Me	Et	3-CZ
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	4-CZ	H	Me	Me	CHBr	Me	Et	4-CZ
H	Me	Me	CHCZ	Me	Me	3-F	H	Me	Me	CHCZ	Me	Et	H
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	3-F	H	Me	Me	CHBr	H	Me	4-CZ
H	Me	Me	CHCZ	Me	Me	4-F	H	Me	Et	CO	H	Me	H
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	4-F	H	Me	Et	CO	H	Me	4-F
H	Me	Me	CHCZ	Me	Me	3-Br	H	Me	Et	CO	H	Me	4-CZ
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	4-Br	H	Me	Et	CO	Me	Me	H
H	Me	Me	CHCZ	Me	Me	3-CF <sub>3</sub>	H	Me	Et	CO	Me	Me	3-F
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	3-CF <sub>3</sub>	H	Me	Et	CO	Me	Me	3-CZ
H	Me	Me	CHCZ	Me	Me	4-CF <sub>3</sub>	H	Me	Et	CO	Me	Me	4-F
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	4-CF <sub>3</sub>	H	Me	Et	CO	Me	Me	4-CZ
H	Me	Me	CHI	Me	Me	H	H	Me	Et	CO	Me	Me	3-Br
H	Me	Me	CHCZ	Me	Me	3-Me	H	Me	Et	CO	Me	Me	3-CF <sub>3</sub>
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	4-Me	H	Me	Et	CO	Me	Me	4-OEt
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	3-OMe	H	Me	Et	CO	Me	Me	4-OPen
H	Me	Me	CHCZ	Me	Me	4-OMe	H	Me	Et	CO	Me	Me	4-Hex
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	4-Pr	H	Me	Et	CO	Me	Et	H
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	4-Hex	H	Me	Et	CO	Me	Et	3-CZ
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	3,4-CZ <sub>2</sub>	H	Me	Et	CO	Me	Et	4-CZ



Xm	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Yn
4-Br	Me	Me	CO	Me	Me	H
2-Me	H	Me	CO	Me	Me	H
2-Me	H	Me	CO	Me	Me	3-Cl
2-Me	H	Me	CO	Me	Me	4-Cl
2-Me	H	Et	CO	Me	Me	H
2-Me	H	Et	CO	Me	Me	3-Cl
2-Me	H	Et	CO	Me	Me	3-Pr
2-Me	H	i-Pr	CO	Me	Me	3-Cl
2-Me	H	i-Pr	CO	Me	Me	3-F
3-Me	Me	Me	CO	Me	Me	4-Cl
3-Me	Me	Me	CO	Me	Me	4-OEt
4-Me	H	Me	CO	H	Me	4-Cl
4-Me	H	Pr	CO	Me	Me	H
4-Me	Me	Me	CO	Me	Me	4-Cl
4-Me	Me	Me	CO	Me	Me	3-Cl
2-CF <sub>3</sub>	H	Me	CO	H	Me	4-Cl
2-CF <sub>3</sub>	H	Me	CO	Me	Me	H
2-CF <sub>3</sub>	H	Me	CO	Me	Me	3-Cl
2-CF <sub>3</sub>	H	Me	CO	Me	Me	4-Cl
2-CF <sub>3</sub>	H	Me	CO	Me	Me	3-F
2-CF <sub>3</sub>	H	Me	CO	Me	Me	4-F
2-CF <sub>3</sub>	H	Me	CO	Me	Me	3-CF <sub>3</sub>
2-CF <sub>3</sub>	H	Me	CO	Me	Et	H
2-CF <sub>3</sub>	H	Me	CO	Me	Et	4-Cl

Xm	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Yn
2-CF <sub>3</sub>	H	Et	CO	Me	Me	H
2-CF <sub>3</sub>	H	i-Pr	CO	Me	Me	3-Cl
2-CF <sub>3</sub>	H	Me	CHCl <sub>2</sub>	Me	Me	H
2-CF <sub>3</sub>	H	Me	CHBr	Me	Me	3-Cl
2-CF <sub>3</sub>	H	Me	CHBr	Me	Me	H
2-CF <sub>3</sub>	H	Me	CHBr	Me	Et	4-Cl
3-CF <sub>3</sub>	H	Me	CO	Me	Me	3-Cl
3-CF <sub>3</sub>	Me	Me	Me	Me	Me	H
3-CF <sub>3</sub>	Me	Me	Me	H	Me	4-Cl
3-CF <sub>3</sub>	Me	Et	Me	Me	Me	3-CF <sub>3</sub>
4-CF <sub>3</sub>	Me	Me	Me	Me	Me	3-F
4-CF <sub>3</sub>	Me	Me	Me	Me	Me	4-Me
2-NO <sub>2</sub>	H	Me	Me	Me	Me	H
2-NO <sub>2</sub>	H	Me	Me	Me	Me	3-Cl
2-NO <sub>2</sub>	H	Et	Me	Me	Me	4-Cl
4-NO <sub>2</sub>	H	Me	Me	Me	Me	4-F
4-NO <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me	Me	4-Br
4-NO <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me	Et	4-OPr
4-OMe	H	Me	CO	Me	Me	4-Cl
4-OMe	H	Pr	CO	H	Me	4-Cl
4-OMe	Me	Me	CO	Me	Me	H
4-OMe	Me	Me	CO	Me	Me	3-Cl
4-Et	Me	Me	CO	Me	Me	4-Br
4-Et	Me	Me	CO	Me	Et	H
4-i-Pr	Me	Me	CO	Me	Me	3-CF <sub>3</sub>

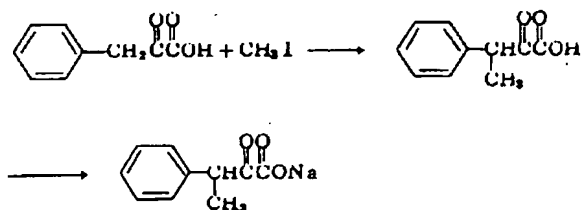
Xm	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Yn
4-i-Pr	Me	Me	CO	Me	Me	H
4-Bu	H	Et	CH(OH)	Me	Me	3-Cl
4-Bu	Me	Me	CO	Me	Me	H
4-i-Bu	Me	Me	CO	H	Bu	H
4-i-Bu	Me	Me	CO	Me	Me	3-Cl
1-Bu	H	Me	CO	Me	Me	3-Me
1-Bu	H	i-Pr	CO	Me	Me	4-Bu
1-Bu	Me	Me	CO	H	Me	4-Cl
1-Bu	Me	Me	CO	Me	Me	H
2,4-Cl <sub>2</sub>	H	Me	CO	Me	Me	3-Cl
2,4-Cl <sub>2</sub>	H	Et	CO	Me	Me	3-Cl
3,4-Cl <sub>2</sub>	Me	Me	CO	H	Me	H
3,4-Cl <sub>2</sub>	Me	Me	CO	H	Me	4-Cl
3,4-Cl <sub>2</sub>	Me	Me	CO	Me	Me	4-Cl
3,4-Cl <sub>2</sub>	Me	Me	CO	Me	Me	H
3,4-Cl <sub>2</sub>	Me	Me	CO	Me	Me	4-Me
3,4-Cl <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	CO	Me	Me	Me	3-F
2,5-Cl <sub>2</sub>	H	Me	CO	Me	Me	H
2,4-Me <sub>2</sub>	H	Me	CO	Me	Me	H
3,4-Me <sub>2</sub>	H	Me	CO	Me	Me	3-Cl
3,4-Me <sub>2</sub>	Me	Me	CO	Me	Me	3-Cl
4-CO <sub>2</sub> Me	Me	Me	CO	Me	Me	H
4-CO <sub>2</sub> Me	Me	Me	CO	Me	Me	4-Cl
4-Me	Me	Me	CH(OMe)	Me	Me	H
4-Me	Me	Me	CH(OH)	Me	Me	3-Cl

Xm	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Yn
4-Me	Me	Me	CHCl <sub>2</sub>	Me	Me	H
4-Me	Me	Me	CHBr	Me	Me	3-Cl
4-Cl		=CH <sub>2</sub>	CO	H	Me	4-Cl
4-Cl		=CH <sub>2</sub>	CO	Me	Me	3-Cl
4-Cl	Me	Allyl	CO	H	Me	4-OMe
4-Cl	Et	Allyl	CO	Me	Me	3-Br

## 〔実施例〕

以下に、本発明化合物の合成例を参考例及び実施例として具体的に述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 参考例 1



フェニルピルビン酸 (1.64 g, 10.0 mmol) に 1 N 水酸化ナトリウム水溶液 (20 ml, 20 mmol) およびメタノール (40 ml) を加え溶解させた。

次いでヨウ化メチル(20ml)を加え室温で10時間攪拌した。反応混合液に1N塩酸を加えエーテル(150ml)で抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後エーテルを減圧下に濃縮し淡黄白色固体を得た。このものに3N水酸化ナトリウム水溶液(3ml)を加え減圧下に濃縮した。得られた半固体混合物にエーテルを加え析出した2-オキソ-3-フェニルブタン酸ナトリウム塩の白色固体(1.62g, 収率81%)を濾過により単離した。

融点: 262~268℃。

<sup>1</sup>H-NMR スペクトル(DMSO-d<sub>6</sub>, TMS, ppm): δ 1.39(3H, d, J=7.2Hz), 4.33(1H, q, J=7.2Hz), 7.25(5H, s)

IR スペクトル(KBr, cm<sup>-1</sup>): 1720, 1263

元素分析値(計算値, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Na, %):

C, 59.71(60.00); H, 4.50(9.07)

#### 参考例 2

エーテルを加え析出した白色固体を濾過により単離することにより、2-オキソ-3-メチル-3-(p-クロロフェニル)ブタン酸のナトリウム塩(1.48g, 5.97mmol)を収率43%で得た。

融点: 260~267℃

<sup>1</sup>H-NMR スペクトル(CDCl<sub>3</sub>-DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): δ 1.53(6H, s), 7.25(4H, s)

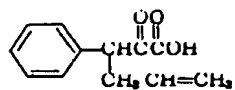
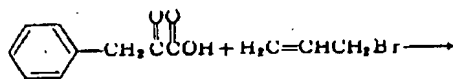
IR スペクトル(KBr, cm<sup>-1</sup>): 1710, 1655

元素分析値(計算値 C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>ClO<sub>3</sub>Na·1/2H<sub>2</sub>O):

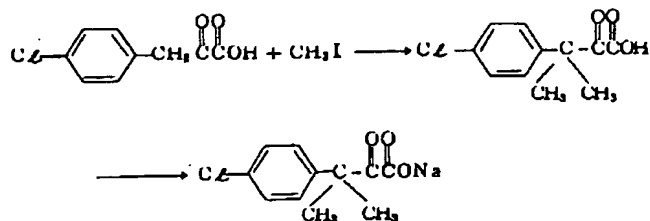
C, 51.59(51.28);

H, 3.89(4.30)

#### 参考例 3



フェニルビルビン酸(1.64g, 10mmol)に1N



p-クロロフェニルビルビン酸(273g, 13.8mmol)に3N水酸化ナトリウム水溶液(13.8ml)及びテトラヒドロフラン(30ml)を加え完全に均一の溶液になるまで攪拌した。次にヨウ化メチル(25ml, 34.5mmol)した。次にヨウ化メチル(25ml, 34.5mmol)を加え室温で18時間反応させた。反応混合液に1N塩酸を加え酸性としエーテルで抽出し硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後溶媒を留去した後、得られた油状物のNMRスペクトルより目的とする2-オキソ-3-メチル-3-(p-クロロフェニル)ブタン酸が生成していることを確認した。次にこのものに1N水酸化ナトリウム水溶液(13ml)を加え減圧下に濃縮した。エ

水酸化ナトリウム水溶液(20ml, 20mmol)を加え溶解させた。次いでアリルブロミド(1.21g, 10mmol)を加え室温で13時間攪拌した。反応混合液に1N塩酸を加え酢酸エチル(10ml×3回)で抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後エーテルを減圧下に留去し淡黄色固体を得た。NMRスペクトルよりこのものはほぼ純品の2-オキソ-3-フェニル-5-ヘキセン酸(1.94g, 収率95%)であることを確認した。

融点: 59~66℃

<sup>1</sup>H-NMR スペクトル(CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 2.48

(1H, m), 2.78(1H, m), 4.51(1H, t, J=6.9Hz), 4.94(1H, tdd, J=2.1, 1.2, and 1.6Hz), 4.99(1H, tdd, J=1.6, 1.2, and 9.6Hz), 5.68(1H, ddt, J=1.6, 9.6, and 6.6Hz), 7.25(5H, s)

IR スペクトル(KBr, cm<sup>-1</sup>): 1730, 1705,

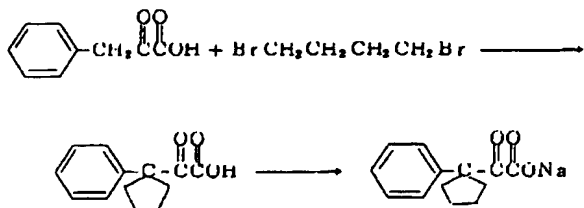
1240

元素分析値(計算値, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, %)

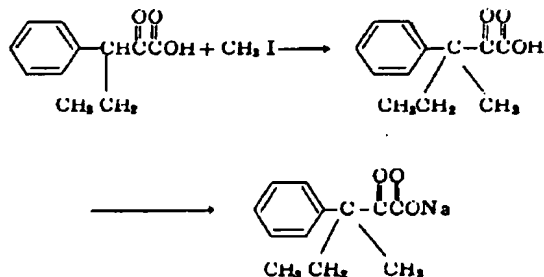


:C, 70.69 (70.58); H, 5.86 (5.92)

#### 参考例 4



フェニルビニル酸 (0.82g, 5.0 mmol) に 3 N 水酸化ナトリウム水溶液 (5 ml) 及びテトラヒドロフラン (10 ml) を加え完全に均一の溶液になるまで攪拌した。次いでトリエチルアンモニウムクロリド (50 mg)、ヨウ化カリウム (50 mg) 及び 1,4-ジブロモブタン (0.7 ml, 6.04 mmol) を加え室温で 24 時間反応させた。反応混合物に 1 N 塩酸を加え酸性としエーテルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後母液を留去した後、得られた油状物の NMR スペクトルより目的とする 1-カルボキシカルボニル-1-フェニルシクロペンタンの生



2-オキソ-3-フェニルペンタン酸のナトリウム塩 (0.30g, 1.39 mmol) に 3 N 水酸化ナトリウム水溶液 (0.84 ml) 及びテトラヒドロフラン (3.0 ml) を加え完全に均一の溶液になるまで攪拌した。次いでヨウ化メチル (0.23 ml, 2.8 mmol) 及びトリエチルベンジルアンモニウムクロリド (36 mg, 0.16 mmol) を加え室温で 7 時間反応させた。反応混合物に 1 N 塩酸を加え酸性としエーテルで抽出し硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後母液を留去し、得られた油状物の NMR スペクトルより目的とする 2-オキソ-3-メチル-3-フェニルペンタン酸が

成を確認した。このものをジアゾメタンを用いてメチルエステルとしシリカゲルカラム (酢酸エテル:ヘキサン=1:20) を用い分離精製した (0.74g, 収率 58%)。メチルエステルの NMR スペクトルを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ -DMSO  $d_6$ , ppm)  
:  $\delta$  1.5~2.00 (4H, m), 1.83~2.55 (2H, m), 2.27~2.67 (2H, m), 3.55 (3H, s), 7.23 (5H, s)

さらにこのものは水酸化ナトリウムを用い、そのナトリウム塩として純粋に単離した。

融点: 174~180°C

IR スペクトル (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1690, 1650, 1390

元素分析値 (計算値,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Na} \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$ , %)

C, 61.06 (61.53);

H, 5.74 (5.76)

#### 参考例 5

62% の収率で生成していることを確認した。次にこのものに 1 N 水酸化ナトリウム水溶液 (1.2 ml) を加え減圧下に濃縮した。エーテルを加え析出した白色固体を濾過により単離することにより、2-オキソ-3-メチル-3-フェニルペンタン酸のナトリウム塩 (0.15g, 0.63 mmol) を収率 46% で得た。

融点: 251~256°C

$^1\text{H-NMR}$  スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ -DMSO  $d_6$ , ppm)  
:  $\delta$  0.51 (3H, t,  $J=7.5\text{Hz}$ ), 1.78 (3H, s), 2.62 (2H, q,  $J=7.5\text{Hz}$ ), 6.88 (5H, br s)

IR スペクトル (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1708, 1640, 1390

#### 実施例 1

N-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-3-メチル-2-オキソ-3-フェニルブタン酸アミド (本発明化合物 22) の合成

3-メチル-2-オキソ-3-フェニルブタン酸 5g (26 mmol), ジクロロメチルメ

チルエーテル 4.5 g をベンゼン 30 ml に溶かし、65~68℃にて2時間加熱攪拌した。反応後減圧下に低沸点物を留去し残った液体に脱水エーテル 10 ml を加えた。この溶液をあらかじめ調製しておいた  $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルアミン 3.5 g (26ミリモル)、トリエチルアミン 5.2 g エーテル 30 ml の混合溶液の中に氷冷下ゆっくり加えた。3時間攪拌した後、希塩酸中に注ぎエーテルで抽出した。希水酸化ナトリウム水溶液及び水で洗浄しエーテル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた結晶を *n*-ヘキサンで洗浄し目的化合物 4 g を白色結晶として得た。

融点 69~70℃

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 1.59 (6H, s), 1.63 (6H, s), 7.07 (1H, brs), 7.19 (5H, s), 7.27 (5H, s)

#### 実施例 2

*N*-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-3-(2-クロロフェニル)-2-オキソブタン酸アミド

#### 実施例 3

*N*-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-4-メチル-2-オキソ-3-フェニルブタン酸アミド (本発明化合物 30) の合成

4-メチル-2-オキソ-3-フェニルブタン酸 2.0 g (10ミリモル)、ジクロロメチルメチルエーテル 2 g をベンゼン 20 ml に溶かし、65~68℃にて2時間攪拌した。反応後、減圧下に低沸点物を留去し脱水エーテル 5 ml を加えた。この溶液をあらかじめ調製しておいた  $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルアミン 1.3 g (10ミリモル)、トリエチルアミン 2.0 g、エーテル 20 ml の混合物の中に氷冷下ゆっくり加えた。3時間攪拌後、実施例 2 と同様に処理し、得られた液体をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル: *n*-ヘキサン/酢酸エチル=7/1)で精製し目的化合物 1.5 g を得た。無色粘性液体

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 0.72 (3H, d,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 0.97 (3H, d,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 1.61 (5H, s), 1.66 (3H, s), 2.24~

ド (本発明化合物 23) の合成

3-(2-クロロフェニル)-2-オキソブタン酸 6.0 g (28ミリモル)、ジクロロメチルメチルエーテル 5.7 g をベンゼン 50 ml に溶かし、65~68℃にて2時間攪拌した。反応後減圧下に低沸点物を留去し脱水エーテル 10 ml を加えた。この溶液をあらかじめ調製しておいた  $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルアミン 3.8 g (28ミリモル)、トリエチルアミン 3.5 g、エーテル 30 ml の混合物の中に氷冷下ゆっくり加えた。3時間攪拌後水に注ぎエーテルで抽出し、5%塩酸水溶液、5%水酸化ナトリウム水溶液、及び水で洗浄し無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去し得られた結晶を *n*-ヘキサンで洗浄し目的化合物 6.1 g を得た。

融点 69~71℃

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 1.42 (3H, d,  $J=7.5\text{Hz}$ ), 1.64 (3H, s), 1.68 (3H, s), 5.13 (1H, q,  $J=7.5\text{Hz}$ ), 6.82~7.61 (10H, m)

2.63 (1H, m), 4.52 (1H, d,  $J=10.8\text{Hz}$ ), 7.18 (1H, brs), 7.23 (5H, s), 7.31 (5H, s)

#### 実施例 4

*N*-(4-クロロ- $\alpha$ -メチルベンジル)-3-メチル-2-オキソ-3-(3-トリフルオロメチルフェニル)ブタン酸アミド (本発明化合物 53) の合成

3-メチル-2-オキソ-3-(3-トリフルオロメチルフェニル)ブタン酸 1.0 g (3.8ミリモル)、ジクロロメチルメチルエーテル 0.7 g をベンゼン 15 ml に溶かし、65~68℃で2時間攪拌した。反応後、減圧下に低沸点物を留去し脱水エーテル 5 ml を加えた。この溶液をあらかじめ調製しておいた 4-クロロ- $\alpha$ -メチルベンジルアミン 0.6 g (3.8ミリモル)、トリエチルアミン 0.8 g、エーテル 20 ml の混合物の中に氷冷下ゆっくり加えた。3時間攪拌後、実施例 2 と同様に処理し目的化合物 1.1 g を白色結晶として得た。

融点 79~82℃

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 1.58 (3H, d,  $J=7.2\text{Hz}$ ), 1.67 (6H, s), 4.82 (1H, qq,  $J=7.2\text{Hz}$ ,  $J=7.2\text{Hz}$ ), 7.08 (2H, d,  $J=9.0\text{Hz}$ ), 7.25 (2H, d,  $J=9.0\text{Hz}$ ), 7.05~7.51 (1H, brs), 7.46 (4H, s)

## 実施例 5

$N$ -( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-3-(2-フルオロ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-3-メチル-2-オキソ-3-フェニルブタン酸アミド(本発明化合物 56)の合成  
3-メチル-2-オキソ-3-フェニルブタン酸 1.0g (5.2ミリモル)、ジクロロメチルメチルエーテル 1.0g をベンゼン 10ml に溶かし、65~68℃で2時間撹拌した。反応後、減圧下に低沸点物を留去し脱水エーテル 6ml を加えた。この溶液をあらかじめ調製しておいた 3-フルオロ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルアミン 0.8g (5.2ミリモル)、トリエチルアミン 1.1g、エーテル 30ml の混合物の中に氷冷下ゆっくり加えた。3時間撹拌後実施例 2 と同様

$J=7.5\text{Hz}$ ), 1.51 (6H, s), 3.83 (1H, qd,  $J=7.5\text{Hz}$ ,  $J=5.0\text{Hz}$ ), 4.19 (1H, dd,  $J=5.0\text{Hz}$ ,  $J=5.0\text{Hz}$ ), 5.01 (1H, d,  $J=5.0\text{Hz}$ ), 6.83 (1H, brs), 7.03~7.72 (9H, m)

## 実施例 7

$N$ -( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-3-(2-クロロフェニル)-2-メトキシブタン酸アミド(本発明化合物 17)の合成

実施例 6 で合成した  $N$ -( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-3-(2-クロロフェニル)-2-ヒドロキシブタン酸アミド 0.8g (2.4ミリモル)を脱水  $N$ ,  $N$ -ジメチルホルムアミド 20ml に溶かし氷冷下に 60 倍水素化ナトリウム 0.1g を加え 10 分間撹拌した。さらに、この溶液にヨウ化メチル 0.4g を加え室温で一晩撹拌した。水中に注いだ後エーテルで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去し得られた結晶を  $n$ -ヘキサンで洗浄して目的化合物 0.3g を白色結晶として得た。

融点 158~160℃

に処理し目的化合物 1.1g を白色結晶として得た。

融点 88~92℃

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 1.57 (6H, s), 1.63 (6H, s), 6.73~7.43 (10H, m)

## 実施例 6

$N$ -( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-3-(2-クロロフェニル)-2-ヒドロキシブタン酸アミド(本発明化合物 11)の合成

実施例 2 で合成した  $N$ -( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-3-(2-クロロフェニル)-2-オキソブタン酸アミド 5.9g (18ミリモル)をメタノール 80ml に溶かし氷冷下、水素化ホウ素ナトリウム 0.8g をゆっくり加えた。その後、10℃~20℃で1晩撹拌し、酢酸 5ml を加え水に注いだ。析出した結晶をろ過し、水洗し、 $n$ -ヘキサンで洗浄して目的化合物 5.3g を白色結晶として得た。

融点 154~155℃

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 1.52 (3H, d,

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 1.30 (3H, d,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 1.54 (3H, s), 1.60 (3H, s), 3.40 (3H, s), 3.65~3.97 (2H, m), 6.40 (1H, brs), 7.03~7.48 (9H, m)

## 実施例 8

$N$ -( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-2-クロロフェニル)ブタン酸アミド(本発明化合物 15)の合成

実施例 6 で合成した  $N$ -( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-3-(2-クロロフェニル)-2-ヒドロキシブタン酸アミド 1.5g (4.5ミリモル)、トリフェニルホスフィン 1.6g に四塩化炭素 20ml を加え一晩還流撹拌した。反応後、水にあげエーテルで抽出し、溶媒を留去して得られた結晶をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル:  $n$ -ヘキサン/酢酸エチル=4/1)で精製して目的化合物 0.4g を白色結晶として得た。

融点 141~146℃

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 1.32 (3H, d,  $J=$

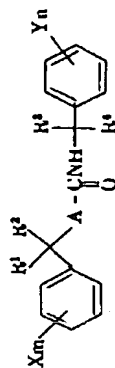
7.0Hz), 1.70 (6H, s), 4.24 (1H, qd, J = 7.0Hz, J=4.2Hz), 4.60 (1H, d, J=4.2Hz), 6.88 (1H, brs), 7.10~7.43 (9H, m)

実施例1から実施例8に準じて合成した化合物を前記実施例で合成した化合物も含めて表-Ⅱに示す。

化合物1~9, 20~26, 28~74は実施例1~5に例示した方法に準じて合成した化合物の例示である。化合物10~13及び27は実施例6に例示した方法に準じて合成した化合物の例示である。化合物14~19は実施例7に例示した方法に準じて合成した化合物の例示である。化合物14, 15は実施例8に例示した方法に準じて合成した化合物の例示である。

ただし表-ⅡにおいてMeはメチル基を、Etはエチル基を、Prはプロピル基を、Buはブチル基を示し、iはイソを、tはターシャリーを示し、Allylはアリル基を示す。

表-Ⅱ



化合物	Xm	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Yn	融点(°C)
12	2-C <sub>2</sub>	H	Me	CH(OH)	Me	Me	4-C <sub>2</sub>	141~143
13	H	Me	Me	CH(OH)	Me	Me	H	81~83
14	2-C <sub>2</sub>	H	Me	CH <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	Me	Me	4-C <sub>2</sub>	149~150
15	2-C <sub>2</sub>	H	Me	CH <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	Me	Me	H	141~146
16	H	Me	Me	CH(OMe)	Me	Me	H	77~79
17	2-C <sub>2</sub>	H	Me	CH(OMe)	Me	Me	H	156~160
18	2-C <sub>2</sub>	H	Me	CH(OMe)	Me	Me	4-C <sub>2</sub>	114~115
19	4-C <sub>2</sub>	Me	Me	CH(OMe)	Me	Me	4-C <sub>2</sub>	73~75
20	H	H	Me	CO	Me	Me	H	72~75
21	H	H	Me	CO	Me	Me	4-C <sub>2</sub>	72~76
22	H	Me	Me	CO	Me	Me	H	69~70
23	2-C <sub>2</sub>	H	Me	CO	Me	Me	H	69~71
24	H	Me	Me	CO	H	Me	4-C <sub>2</sub>	81~83
25	H	H	Me	CO	H	Me	4-C <sub>2</sub>	117~118
26	4-C <sub>2</sub>	H	Me	CO	H	Me	4-C <sub>2</sub>	112~115
27	H	Me	Me	CH(OH)	H	Me	4-C <sub>2</sub>	102~106
28	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Me	CO	Me	Me	H	81~82

化合物	Xm	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Yn	融点(°C)
29	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Me	CO	Me	Me	4-C <sub>2</sub>	120~121
30	H	H	i-Pr	CO	Me	Me	H	粘ちよう液体
31	H	H	Me	CO	H	Me	H	146~148
32	4-C <sub>2</sub>	Me	Me	CO	H	Me	4-C <sub>2</sub>	80~83
33	4-C <sub>2</sub>	Me	Me	CO	H	Me	H	59~43
34	H	H	Me	CO	Me	Me	3-C <sub>2</sub>	89~91
35	H	Me	Me	CO	Me	Me	4-F	97~99
36	H	Me	Me	CO	Me	Me	3-F	88~92
37	H	Me	Me	CO	Me	Me	4-Br	96~97
38	H	Me	Me	CO	Me	Me	3-CP <sub>3</sub>	114~115
39	H	Me	Me	CO	Me	Me	2-C <sub>2</sub>	102~103
40	H	Me	Me	CO	Me	Me	4-CH <sub>3</sub>	63~64
41	H	Me	Me	CO	Me	Et	H	85~86
42	H	Me	Me	CO	Me	Et	4-C <sub>2</sub>	75~74
43	H	H	Allyl	CO	Me	Me	H	粘ちよう液体
44	H	H	Allyl	CO	Me	Me	4-C <sub>2</sub>	92~94
45	2-Me	H	Me	CO	Me	Me	H	108~111

No	Xm	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Yn	融点 (°C)
46	2-Me	H	Me	CO	Me	Me	3-Cl	94~96
47	2-Me	H	Me	CO	Me	Me	4-Cl	93~95
48	2-Me	H	Et	CO	Me	Me	3-Cl	73~76
49	2-Me	H	Et	CO	Me	Et	H	47~49
50	2-Me	H	Et	CO	Me	Me	H	84~86
51	H	H	i-Pr	CO	Me	Et	4-Cl	93~94
52	H	H	i-Pr	CO	Me	Me	3-Cl	93~94
53	3-CF <sub>3</sub>	Me	Me	CO	H	Me	4-Cl	79~82
54	3-CF <sub>3</sub>	Me	Me	CO	Me	Me	H	71~74
55	4-t-Bu	Me	Me	CO	Me	Me	H	96~98
56	4-t-Bu	Me	Me	CO	H	Me	4-Cl	82~85
57	3,4-Cl <sub>2</sub>	Me	Me	CO	Me	Me	4-Me	118~119
58	3,4-Cl <sub>2</sub>	Me	Me	CO	Me	Me	H	146~147
59	3,4-Cl <sub>2</sub>	Me	Me	CO	H	Me	H	60~63
60	3,4-Cl <sub>2</sub>	Me	Me	CO	Me	Me	4-Cl	138~140
61	3,4-Cl <sub>2</sub>	Me	Me	CO	H	Me	4-Cl	120~122
62	H	H	Me	CO	Me	Me	3-F	88~90

本発明化合物を除草剤として施用するにあたっては、一般には適当な担体、例えばクレー、タルク、ペントナイト、珪藻土、ホワイトカーボン等の固体担体あるいは水、アルコール類（イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、エーテル類（アニソール等）、ケトン類（シクロヘキサノン、イソホロン等）、エステル類（酢酸ブチル等）、酸アミド類（N-メチルピロリドン等）またはハロゲン化炭化水素類（クロルベンゼン等）などの液体担体と混用して適用することができ、所望により界面活性剤、乳化剤、分散剤、浸透剤、展着剤、増粘剤、凍結防止剤、固結防止剤、安定剤などを添加し、液剤、乳剤、水和剤、フロアブル剤、粉剤、粒剤等任意の剤型にて実用に供することができる。

また、本発明化合物は必要に応じて製剤または散布時に他種の除草剤、各種殺虫剤、殺菌剤、植物生長調節剤、共力剤、解毒剤などと混合施

No	Xm	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Yn	融点 (°C)
63	H	H	Me	CO	Me	Me	3-CF <sub>3</sub>	111~114
64	2-Me	H	i-Pr	CO	Me	Me	3-Cl	69~71
65	2-Me	H	i-Pr	CO	Me	Me	3-F	60~61
66	3-CF <sub>3</sub>	H	Me	CO	Me	Me	3-Cl	71~74
67	H	Me	Allyl	CO	Me	Me	3-F	94~95
68	H	Me	Allyl	CO	Me	Me	3-Cl	87~89
69	H	Me	Et	CO	Me	Me	3-F	76~79
70	H	Me	Et	CO	Me	Me	3-Cl	96~98
71	H	Me	Et	CO	Me	Me	3-CF <sub>3</sub>	76~78
72	H	Me	Et	CO	Me	Me	H	71~74
73	H	Me	Et	CO	Me	Et	H	62~65
74	H	Me	Et	CO	Me	Et	4-Cl	粘り25液体

用しても良い。

混合する除草剤の種類としては、例えば、ファーム・ケミカルズ・ハンドブック (Farm Chemicals Handbook) 1987年版に記載されている化合物などがある。その施用量は適用場面、施用時期、施用方法、栽培作物等により、差異はあるが一般には有効成分量としてヘクタール (ha) 当たり0.01~5 kg程度が適当である。

次に具体的に本発明化合物を用いる場合の製剤の配合例を示す。但し本発明の配合例は、これらのみに限定されるものではない。なお、以下の配合例において「部」は重量部を意味する。

#### 配合例1 水和剤

本発明化合物 61	45部
ジークライト PEP	48部
(カオリン系クレー: ジークライト工業株式会社名)	
ソルボール 5050	2部
(アニオン性界面活性剤: 東邦化学工業株式会社名)	
ルノックス 1000C	3部
(アニオン性界面活性剤: 東邦化学工業株式会社名)	

カーブックス $\Phi$ 80 (固結防止剤) …… 2 部  
(ホワイトカーボン:  
塩野義製薬商品名)

以上を均一に混合粉砕して水和剤とする。

#### 配合例 2 水和剤

本発明化合物 $\Phi$ 4 …… 4 5 部

ジークライトPDP …… 4 8 部  
(カオリン系クレー:  
ジークライト工業商品名)

ソルボール 5050 …… 2 部  
(アニオン性界面活性剤:  
東邦化学工業商品名)

ルノックス1000C …… 3 部  
(アニオン性界面活性剤:  
東邦化学工業商品名)

カーブックス $\Phi$ 80 (固結防止剤) …… 2 部  
(ホワイトカーボン:  
塩野義製薬商品名)

以上を均一に混合粉砕して水和剤とする。

#### 配合例 3 水和剤

本発明化合物 $\Phi$ 7 …… 4 5 部

ジークライトPDP …… 4 8 部  
(カオリン系クレー:  
ジークライト工業商品名)

ソルボール 5050 …… 2 部  
(アニオン性界面活性剤:  
東邦化学工業商品名)

ソルボール 3005X …… 6 部  
(非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活  
性剤との混合物: 東邦化学工業商品名)

以上を均一に混合して乳剤とする。

#### 配合例 4 フロアブル剤

本発明化合物 $\Phi$ 11 …… 3 5 部

アグリゾールS-711 …… 8 部  
(非イオン性界面活性剤: 花王商品名)

ルノックス1000C …… 0 5 部  
(アニオン性界面活性剤:  
東邦化学工業商品名)

1%ロドポール水 …… 2 0 部  
(増粘剤: ローン・ブーラン社商品名)

エチレングリコール (凍結防止剤) …… 8 部

水 …… 28 5 部

以上を均一に混合して、フロアブル剤とする。

#### 配合例 5 粒剤

本発明化合物 $\Phi$ 11 …… 1 部

ベントナイト …… 5 5 部

タルク …… 4 4 部

以上を均一に混合粉砕した後、少量の水を加えて攪拌混合捏和し、押出式造粒機で造粒し、乾燥して粒剤にする。

ルノックス1000C …… 3 部  
(アニオン性界面活性剤:  
東邦化学工業商品名)

カーブックス $\Phi$ 80 (固結防止剤) …… 2 部  
(ホワイトカーボン:  
塩野義製薬商品名)

以上を均一に混合粉砕して水和剤とする。

#### 配合例 4 水和剤

本発明化合物 $\Phi$ 11 …… 5 0 部

ジークライトPDP …… 4 3 部  
(カオリン系クレー:  
ジークライト工業商品名)

ソルボール 5050 …… 2 部  
(アニオン性界面活性剤:  
東邦化学工業商品名)

ルノックス1000C …… 3 部  
(アニオン性界面活性剤:  
東邦化学工業商品名)

カーブックス $\Phi$ 80 (固結防止剤) …… 2 部  
(ホワイトカーボン:  
塩野義製薬商品名)

以上を均一に混合粉砕して水和剤とする。

#### 配合例 5 乳剤

本発明化合物 $\Phi$ 11 …… 8 部

キシレン …… 7 1 部

イソホロン …… 1 5 部

使用に際しては上記水和剤、乳剤、フロアブル剤は水で50~1000倍に希釈して、有効成分が1ヘクタール(ha)当たり0.01~5kgになるように散布する。

次に、本発明化合物の除草剤としての有用性を以下の試験例において具体的に説明する。

#### 試験例 1 湛水条件における除草効果試験

1/5000アールのワグネルポット中に神積土壌を入れた後、水を入れて攪和し水深4cmの湛水条件とする。ホタルイおよびタマガヤツリの種子を上記ポットに混播し、さらに25日間のイネ苗を移植した。ポットを25~30℃の温室内に置いて植物を育成し、播種3日後に水面へ所定薬量となるように、薬液希釈液をメスピペットで滴下処理した。薬液滴下後5週目に、イネおよび雑草に対する除草効果を下記の判定基準に従い調査した。結果を表-IIIに示す。

#### 判定基準

5: 完全枯死あるいは90%以上の抑制

4: 70~90%の抑制

5 : 40~70%の抑制

2 : 20~40%の抑制

1 : 5~20%の抑制

0 : 5%以下の抑制

抑制の程度は、肉眼による観察調査から求めた。

表-Ⅲ

本発明 化合物 No	薬 量 (g/ha)	ホ タ ル イ	タ マ ガ ヤ リ	移 植 イ ネ
1	0.08	5	5	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
6	0.08	4	4	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
8	0.08	5	5	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
21	0.08	4	4	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0

本発明 化合物 No	薬 量 (g/ha)	ホ タ ル イ	タ マ ガ ヤ リ	移 植 イ ネ
22	0.08	5	5	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
34	0.08	4	4	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0

表-Ⅳ (つづき)

本発明 化合物 No	薬 量 (g/ha)	ホ タ ル イ	タ マ ガ ヤ リ	移 植 イ ネ
35	0.08	5	5	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
36	0.08	5	5	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
37	0.08	4	4	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
38	0.08	4	4	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0

本発明 化合物 No	薬 量 (g/ha)	ホ タ ル イ	タ マ ガ ヤ リ	移 植 イ ネ
40	0.08	4	4	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
41	0.08	5	5	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
42	0.08	5	5	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0

第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>A 01 N 37/42  
37/48

識別記号

庁内整理番号

8930-4H  
8930-4H

⑦発 明 者 渡 辺 重 臣 埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470 日産化学工業株式会  
社生物科学研究所内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-240704

(43)Date of publication of application : 28.10.1991

(51)Int.Cl. A01N 37/18  
A01N 37/36  
A01N 37/38  
A01N 37/42  
A01N 37/48

(21)Application number : 02-033376

(71)Applicant : SAGAMI CHEM RES CENTER  
NISSAN CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 14.02.1990

(72)Inventor : HIRAI KENJI  
NAKAMURA KAZUMI  
KAWAMURA YASUO  
NAWAMAKI TSUTOMU  
WATANABE SHIGEOMI

(54) HERBICIDE CONTAINING PHENYLPYRUVIC ACID AMIDE DERIVATIVE AS ACTIVE INGREDIENT

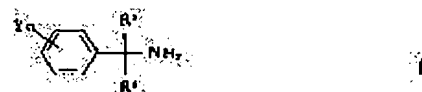
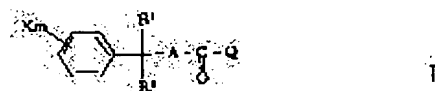
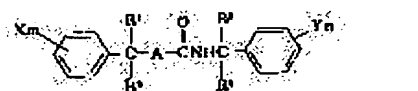
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I [X is H or halogen, (halo)alkyl, alkoxy, NO<sub>2</sub> or alkoxycarbonyl; R<sub>1</sub> is H, alkyl, alkenyl or alkynyl; R<sub>2</sub> is R<sub>1</sub> except H; R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> together form alkylidene or (CH<sub>2</sub>)<sub>2-5</sub>; A is CO or CH(Z) (Z is halogen, OH or alkoxy); R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are H or alkyl; Y is H, halogen, (Halo)alkyl or alkoxy; m and n are 1 or 5].

EXAMPLE: N-(a,a-Dimethylbenzyl)-3-methyl-2-oxo-3 phenylbutanoic acid amide.

USE: A herbicide for paddy field capable of exhibiting strong weed killing action against annual weed and perennial weed of paddy field and exhibiting high safety to rice.

PREPARATION: A phenylpyruvic acid derivative expressed by formula III (Q is halogen, OH, etc.) is reacted with an amine expressed by formula III to provide the compound expressed by formula I.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]



[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office